

**METHOD OF MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD**

**Publication number:** JP2003188495

**Publication date:** 2003-07-04

**Inventor:** ASAKAWA YOSHIYUKI; SAKO TAKEFUMI

**Applicant:** SUMITOMO METAL MINING CO

**Classification:**

**- International:** *H05K1/09; C23F1/00; H05K3/00; H05K3/06; H05K3/38; H05K3/38; H05K1/09; C23F1/00; H05K3/00; H05K3/06; H05K3/38; H05K3/38; (IPC1-7): H05K3/06; C23F1/00; H05K1/09; H05K3/00; H05K3/38*

**- European:**

**Application number:** JP20010380595 20011213

**Priority number(s):** JP20010380595 20011213

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003188495**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a two-layer metallized polyimide substrate having sufficient insulation reliability even when fine wiring is formed on the substrate.

**SOLUTION:** In a printed wiring board, a pattern is formed by etching a metal-coated polyimide film formed on one or both surfaces of a polyimide resin film by a dry film forming method and having a first metallic layer composed of Ni, Cu, Mo, Ta, Ti, V, Cr, Fe, Co, and their alloys and a second metallic layer formed on the first metallic layer by electroplating or electroless plating and having conductivity. After etching, the etched surface is oxidized with at least one kind of oxidizing agent selected from among potassium permanganate, potassium dichromate, and hydrogen peroxide.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-188495

(P2003-188495A)

(43) 公開日 平成15年7月4日 (2003.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 K 3/06		H 0 5 K 3/06	C 4 E 3 5 1
C 2 3 F 1/00	1 0 4	C 2 3 F 1/00	1 0 4 4 K 0 5 7
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	C 5 E 3 3 9
3/00		3/00	R 5 E 3 4 3
3/38		3/38	C
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-380595 (P2001-380595)

(22) 出願日 平成13年12月13日 (2001. 12. 13)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 浅川 吉幸

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐光 武文

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細配線加工品でも十分な絶縁信頼性を有する、2層ポリイミドメタライジング基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリイミド樹脂フィルムの片面もしくは両面に乾式成膜法で形成された、Ni, Cu, Mo, Ta, Ti, V, Cr, Fe, Co, およびそれらの合金である第1金属層と、その上に電気めっきまたは無電解めっきで形成された導電性を有する第2金属層を有する金属被覆ポリイミドフィルムに、エッチング法にてパターンが形成されているプリント配線基板において、エッチング後に、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、過酸化水素から選ばれる少なくとも1種の酸化剤により、エッチング表面を酸化処理することを特徴とする。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド樹脂フィルムの片面もしくは両面に乾式成膜法で形成された第1金属層と、第1金属層上に電気めっきまたは無電解めっきで形成された導電性を有する第2金属層とを有する金属被覆ポリイミドフィルムに、エッチング法によってパターンを形成するプリント配線基板の製造方法において、前記エッチング後にエッチング表面を酸化剤による洗浄処理を行うことを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【請求項2】 第1金属層が、Ni、Cu、Mo、Ta、Ti、V、Cr、Fe、Co、から選ばれる少なくとも1種、あるいは前記金属からなる合金であることを特徴とする請求項1記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項3】 前記酸化剤が、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、過酸化水素から選ばれる少なくとも1種を含む酸化剤であることを特徴とする請求項1または2に記載のプリント配線基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板、フレキシブルプリント基板、TABテープ、COFテープ等の電子部品の素材となるプリント配線基板の製造方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性を有し、また機械的、電気的および化学的特性においても他のプラスチック材料に比べ遜色のないことから、例えばプリント配線板(PWB)、フレキシブルプリント基板(FPC)、テープ自動ボンディング用テープ(TABテープ)、COF(Chip on Film)等の電子部品用の絶縁基板材料として多用されている。

【0003】このようなPWB、FPC、TABまたはCOFテープは、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に金属導体層として主に銅を被覆した金属被覆ポリイミド基板を加工することによって得られている。

【0004】この金属被覆ポリイミド基板には、ポリイミドフィルムと金属箔とを接着剤で接合した3層基板と、ポリイミドフィルムに直接金属層を形成した2層基板とがあり、現在では接合界面の密着性が高く、かつポリイミドフィルムならびに金属層の厚みを自由にできる2層基板が注目されている。またメタライジング法による2層基板は、金属-ポリイミド界面が非常に平滑であるため、特に微細配線ピッチに適しているとされている。

【0005】しかしながら、最近の、高密度実装にともなう配線の微細化により、プリント配線基板の絶縁信頼性が重要な管理項目になってきており、恒温恒湿バイアス試験(HHBT試験)が実施されている。

【0006】このような状況下で、メタライジング2層

基板は、ポリイミド樹脂表面を改質し、第1金属層との密着力を高めているため、ポリイミドと第1金属層との結合力が強くエッチング処理を行った後も、極僅かに金属成分がポリイミド表面に残留しイオンマイグレーションを起こしやすいとされている。

【0007】たとえば、85℃-85%R. H.の恒温恒湿槽内で、電圧60VでのHHBT試験を行った場合、通常、配線ピッチ40μmでは所定の絶縁抵抗値に対し、1000時間以上の絶縁信頼性を確保できるのに対し、配線ピッチを30μmとした場合には、絶縁信頼性を1000時間以下しか保持できないというのが実状であった。

### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記課題を解決するため、本発明の目的は、微細配線加工品でも十分な絶縁信頼性を有する、2層銅ポリイミドメタライジング基板の製造方法を提供することにある。

### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の方法は、ポリイミド樹脂フィルムの片面もしくは両面に乾式成膜法で形成された第1金属層と、その上に電気めっきまたは無電解めっきで形成された導電性を有する第2金属層を有する金属被覆ポリイミドフィルムに、エッチング法によりパターンを形成するプリント配線基板の製造方法において、配線基板のエッチング後に、酸化剤により洗浄し、エッチング表面を酸化処理することを特徴とする。

【0010】前記乾式成膜法で形成される第1金属層は、Ni、Cu、Mo、Ta、Ti、V、Cr、Fe、Co、から選ばれる少なくとも1種、あるいは、それらの合金であることが好ましい。

【0011】また、前記酸化剤として、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、過酸化水素から選ばれる少なくとも1種を含む酸化剤を使用することを特徴とするプリント配線基板の製造方法である。

### 【0012】

【発明の実施の形態】前述したように、メタライジング2層基板は、ポリイミド基板をヒドラジン処理またはプラズマ処理などによって、ポリイミド表面を改質し活性化させ、第一金属層との結合を確保することが行われている。この結合力が強いため、メタライジング2層基板では、実用に耐えうるピール強度が発現する。

【0013】しかしながら、パターンをエッチングで形成した後、リードとリードの間スペース部分には、エッチングやその後の洗浄工程を通して、ポリイミドと直接結合している極微量の第一金属層の金属成分がポリイミドの表層部に残留すると考えられている。本発明者らは、この表層に残留する金属成分が、HHBT試験を行った場合にマイグレーションを起こす原因の一つであると推定した。

【0014】そこで、本発明者らは種々の表面処理方法を検討した結果、エッチングにて表層に残留する金属成分を完全に除去する方法を採用するよりは、酸化剤によって、残留金属イオン成分を選択的に酸化処理する方が有効であることを見いだしたのである。

【0015】すなわち、前記課題を解決するために、メタライジング2層基板に、エッチング法にてパターンが形成されているプリント配線基板において、エッチング後に酸化剤により、エッチング表面を洗浄処理する方法を提供するものである。本発明において絶縁基板材料として用いられるポリイミドフィルムは、例えば東レ・デュポン社製のカプトンV、VN、E、EN、宇部興産製のUpilex-S、鐘淵化学工業株式会社製のアピカルなど、市販の硬化フィルムである。

【0016】また、乾式めっきは、抵抗加熱蒸着、イオンプレーティング蒸着、スパッタリング蒸着などの手法を用い行うことができる。

【0017】ポリイミド改質層の形成方法として、薬品による化学処理あるいは、プラズマ処理等の物理処理を採用することができるが、そのいずれかに限定するものではない。

【0018】さらにポリイミドフィルム上に形成される第1金属層の材質としては、Ni、Cu、Mo、Ta、Ti、V、Cr、Fe、Co、等の金属、あるいは、それらの合金、また、それらの酸化物等が積層されていても良い。

【0019】また、エッチング後の表面の酸化処理を行う洗浄剤としては、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、過酸化水素等が挙げられ、これらを含む酸化剤を使用することができる。

【0020】以下実施例により、具体的方法を説明する。

【0021】

【実施例】(実施例1) 厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製 製品名「カプトン100EN」)の片面を、30%ヒドラジン-KOH水溶液中で60秒間処理した。その後、純水中で10分間洗浄し室温で乾燥させた。乾燥後、真空蒸着装置内に載置し、 $1 \times 10^{-6}$  Torrに真空排気後、Niを10nm蒸着し、さらに、めっき法で銅を8 $\mu$ m成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。

【0022】得られた基板を、塩化第二鉄溶液40 $^{\circ}$ B $e$ (ボーメ)を用い、40 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターン(図1)に加工し、35 $^{\circ}$ Cの、過マンガン酸カリウム0.5wt%、水酸化カリウム0.5wt%水溶液で洗浄した後、水洗、乾燥し、クリーンルーム内に設置された、85 $^{\circ}$ C-85%R.H.の雰囲気下の恒温恒湿槽内で、サンプルに60Vのバイアスをかけ、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0023】(実施例2) 櫛形パターンを25 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターンとした以外は、実施例1と同様に、恒温恒湿槽内で絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0024】(実施例3) 前記ポリイミドフィルムの片面を、真空蒸着装置に設置し、プラズマ処理後、スパッタリングにて、Niを10nm蒸着し、さらに、めっき法で銅を8 $\mu$ m成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。得られた基板を、25 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターンに加工し、以後実施例1と同様に、恒温恒湿槽内で絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0025】(実施例4) 前記ポリイミドフィルムの片面を、真空蒸着装置に設置し、プラズマ処理後、スパッタリングにて、Crを10nm蒸着し、さらに、めっき法で銅を8 $\mu$ m成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。得られた基板を、25 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターンに加工し、以後実施例1と同様に恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0026】(実施例5) 前記ポリイミドフィルムの片面を、真空蒸着装置に設置し、プラズマ処理後、スパッタリングにて、NiCr合金を10nm蒸着し、さらに、めっき法で銅を8 $\mu$ m成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。得られた基板を、25 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターンに加工し、以後実施例1と同様に恒温恒湿槽内で絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0027】(実施例6) 実施例5と同様に金属被覆ポリイミド基板を得、得られた基板を、25 $\mu$ mピッチ(ライン幅20 $\mu$ m、スペース幅20 $\mu$ m)の櫛形パターン(図1)に加工し、過酸化水素10.0wt%、硫酸2.0wt%水溶液で洗浄した後、水洗、乾燥し、クリーンルーム内に設置された、85 $^{\circ}$ C-85%R.H.の雰囲気下の恒温恒湿槽内で、サンプルに60Vのバイアスをかけ、絶縁信頼性試験を行った。

【0028】結果を表1に示す。

【0029】(実施例7) 厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(宇部興産社製 製品名「ユービレックスS」)を使用した以外は、実施例5と同様に金属被覆ポリイミド基板を得、櫛形パターンに加工し、恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0030】(実施例8) 厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(鐘淵化学社製 製品名「アピカルHP」)を使用した以外は、実施例5と同様に金属被覆ポリイミド基板を得、櫛形パターンに加工し、恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0031】(比較例1) 櫛形パターンに加工後、過マンガン酸カリウム0.5wt%、水酸化カリウム0.5wt%水溶液で洗浄しなかったこと以外は実施例1と同

様に金属被覆ポリイミド基板を得、櫛形パターンに加工し、雰囲気中の恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0032】(比較例2) 櫛形パターンを $30\mu\text{m}$ ピッチ(ライン幅 $15\mu\text{m}$ 、スペース幅 $15\mu\text{m}$ )に加工したこと以外は比較例1と同様にして、恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0033】(比較例3) 厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム(東レ・デュボン社製 製品名「カプトン100EN」)の片面を、真空蒸着装置に設置し、プラズマ処理後、スパッタリングにて、Niを $10\text{nm}$ 蒸着し、さらに、めっき法で銅を $8\mu\text{m}$ 成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。得られた基板を、 $40\mu\text{m}$ ピッチ(ライン幅 $15\mu\text{m}$ 、スペース幅 $15\mu\text{m}$ )の櫛形パターンに加工した後、比較例1と同様に恒温恒湿槽内で、絶縁信

頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0034】(比較例4) 櫛形パターンを $25\mu\text{m}$ ピッチ(ライン幅 $15\mu\text{m}$ 、スペース幅 $15\mu\text{m}$ )の櫛形パターンに加工した以外は、比較例3と同様に恒温恒湿槽内で、絶縁信頼性試験を行った。結果を表1に示す。

【0035】表1に示すように、本発明の実施例1～8においては、 $1000$ 時間経過後も絶縁不良判定基準である $1\times 10^4\Omega$ を大きく上回る絶縁抵抗値が得られた。表中の絶縁抵抗値は $1000$ 時間経過時の絶縁抵抗値である。一方、比較例2、4においてはそれぞれ $250$ 時間、 $300$ 時間経過時に絶縁不良判定基準である $1\times 10^4\Omega$ に抵抗値が低下した。

【0036】

【表1】

	配線ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	保持時間 (hr)	絶縁抵抗 ( $\Omega$ )
実施例1	40	1000 以上	$1\times 10^{11}$
実施例2	25	1000 以上	$1\times 10^{10}$
実施例3	25	1000 以上	$1\times 10^{10}$
実施例4	25	1000 以上	$4\times 10^{10}$
実施例5	25	1000 以上	$2\times 10^{10}$
実施例6	25	1000 以上	$8\times 10^9$
実施例7	25	1000 以上	$1\times 10^{11}$
実施例8	25	1000 以上	$1\times 10^{11}$
比較例1	40	1000 以上	$1\times 10^9$
比較例2	30	250	$1\times 10^4$
比較例3	40	1000 以上	$5\times 10^9$
比較例4	30	300	$1\times 10^4$

【0037】

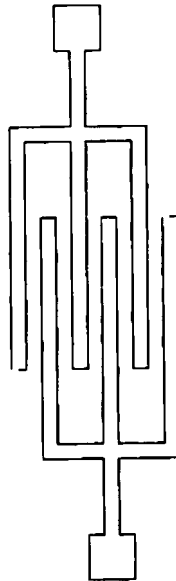
【発明の効果】以上説明したように、本発明によるエッチング後の表面の酸化剤による洗浄処理によって、表面にわずかに残留する金属イオンを酸化させ、イオンマイグレーションを抑制することで、微細配線時にもすぐれた

絶縁信頼性を有する、メタライジング銅ポリイミド配線基板が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例、比較例において絶縁信頼性試験に用いた櫛形パターンである。

【図1】



リード重なり部は20mm

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4E351 AA04 AA16 BB01 BB23 BB24  
BB32 BB33 BB38 CC01 CC06  
DD04 DD11 DD14 DD17 DD19  
GG01  
4K057 WA01 WB01 WB02 WB03 WB04  
WB08 WE08 WK01 WN01  
5E339 AA02 AB02 AD01 AD03 BC01  
BC02 BD03 BD05 BD08 BD11  
BE13 EE10 GG10  
5E343 AA02 AA18 AA33 AA39 BB16  
BB24 BB35 BB38 BB39 BB43  
BB44 BB45 BB52 BB71 CC45  
CC47 CC48 DD22 DD33 DD43  
DD76 DD80 EE02 EE15 GG01